

# PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 59-058010

(43)Date of publication of application : 03.04.1984

(51)Int.Cl. C08F 10/00  
C08F 4/02  
C08F 4/64

(21)Application number : 57-168666

(71)Applicant : NIPPON OIL CO LTD

(22)Date of filing : 29.09.1982

(72)Inventor : MIYOSHI MITSU HARU  
SUGITA MASASHI  
KAWABE KIYOSHI  
TAJIMA YOSHIO  
MATSUURA KAZUO

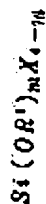
## (54) PREPARATION OF POLYOLEFIN

### (57)Abstract:

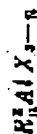
PURPOSE: To obtain the titled polymer having high stereoregularity without removal of ash, by using a catalyst prepared by blending a solid consisting of a Mg halide, a specific Si compound, an organo-aluminum compound, and an organic acid ester with a specified Si compound and an organometallic compound.

CONSTITUTION: An olefin is (co)polymerized by using a catalyst system prepared by blending (A) a solid catalyst component obtained by bringing a magnesium halide and a compound shown by the formula I (R1 is 1W24C hydrocarbon; X is halogen;  $0 \leq m \leq 4$ ) into contact with a compound shown by the formula II (R2 is 1W24C hydrocarbon; X is halogen;  $0 \leq n \leq 3$ ) to give a solid substance, followed by supporting a titanium compound and/or an adduct compound of the titanium compound with an organic acid ester on the solid substance, with (B) a compound shown by the formula III (R3WR5 are 1W24C hydrocarbon, alkoxy, H, or halogen; R6 is 1W24C hydrocarbon;  $1 \leq q \leq 3$ ), and (C) an organometallic compound.

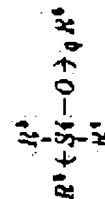
I



II



III



## LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

BEST AVAILABLE COPY

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision  
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's  
decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C); 1998,2003 Japan Patent Office

⑨ 日本国特許庁 (JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報 (A)

昭59—58010

⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
C 08 F 10/00  
4/02  
4/64

識別記号  
1 0 6

庁内整理番号  
7823—4 J  
6537—4 J  
6537—4 J

⑬ 公開 昭和59年(1984)4月3日

発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 10 頁)

⑭ ポリオレフィンの製造方法

⑮ 特 願 昭57—168666

⑯ 出 願 昭57(1982)9月29日

⑰ 発 明 者 三好光治  
藤沢市鵜沼2039藤沢ビレジ1—  
108

⑱ 発 明 者 杉田昌司  
川崎市幸区東古市場22

⑲ 発 明 者 川辺清

横浜市磯子区汐見台2—7

⑳ 発 明 者 田島吉雄  
東京都大田区上池台2—39—17

㉑ 発 明 者 松浦一雄  
東京都大田区東雪谷2—22—18

㉒ 出 願 人 日本石油株式会社  
東京都港区西新橋1丁目3番12  
号

㉓ 代 理 人 弁理士 川瀬良治 外1名

明 細 書

1 [ 発 明 の 名 称 ]

ポリオレフィンの製造方法

2 [ 特 許 請 求 の 範 囲 ]

1 (I) (1) ハロゲン化マグネシウム、(2) 一般式

$Si(OR^1)_mX_{4-m}$  (ここで  $R^1$  は炭素数1〜24の炭化  
水素残基、 $X$ はハロゲンを示す。 $m$ は  $0 \leq m \leq 4$ である)

で表わされる化合物、および(3)一般式  $R_n^2AlX_{3-n}$  (こ  
こで  $R^2$  は炭素数1〜24の炭化水素残基、 $X$ はハロゲン  
を示す。 $n$ は  $0 \leq n \leq 3$ である)を接触させて得られる固  
体物質に、チタン化合物および/またはチタン化合物と有  
機酸エステルとの付加物を担持せしめて得られる固体触媒  
成分、

(II) 一般式  $R^3-\overset{R^4}{\underset{R^5}{Si}}-O \rightarrow R^6$  (ここで  $R^3, R^4, R^5$  は  
炭素数1〜24の炭化水素残基、アルコキシ基、水素また

はハロゲンを示し、 $R^6$  は炭素数1〜24の炭化水素残基  
を示す。 $q$ は  $1 \leq q \leq 80$ である)で表わされる化合物、  
および

QD 有機金属化合物

を組み合わせる用いて触媒系を用いてオレフィンを重合する  
いは共重合することを特徴とするポリオレフィンの製造方  
法。

3 [ 発 明 の 詳 細 な 説 明 ]

本発明は新規な触媒を用いて、高活性に  $\alpha$ -オレフィン  
を立体規則性よく重合または共重合する方法に関する。

$\alpha$ -オレフィンの高立体規則性重合触媒として、従来よ  
りチタンハロゲン化合物と有機アルミニウム化合物からなる  
触媒が知られている。しかし、この触媒系を用いた重合で  
は高立体規則性の重合体は得られるものの触媒活性が低い  
ため生成重合体中の触媒残渣を除去する必要がある。

近年、触媒の活性を改善するための多くの提案がなされてきている。これらの提案によれば  $MgCl_2$  などの無機固体担体に四塩化チタンを担持させた触媒成分を用いた場合に高活性触媒となることが示されている。

しかしながら、ポリオレフィンの製造上、触媒活性はできるだけ大きいことが好ましく、なお一層高活性な触媒が望まれていた。また、重合体中のアタクチック部分の生成量ができるだけ少ないことも重要である。

本発明者らは、これらの点について鋭意研究した結果、ここに新規な触媒を見いだしたものである。すなわち、本発明は新規な触媒を用いて、きわめて高活性に高立体規則性のポリオレフィンを製造する方法に関するものであり、本発明の触媒を用いることにより、重合時のモノマー分圧は低く、かつ短時間の重合で生成重合体中の触媒残量はきわめて少量となり、したがってポリオレフィン製造プロ

される化合物、および(III)有機金属化合物との混合物もしくは反応物を組み合わせてなる触媒を用いて、 $\alpha$ -オレフィンの重合あるいは共重合を行うことにより、著しく高活性に高立体規則性のポリオレフィンを製造する方法に関する。

本発明において、(1)ハロゲン化マグネシウム、(2)一般式  $Si(O R^1)_m X_{4-m}$  で表わされる化合物、および(3)一般式  $R_n^2 Al X_{3-n}$  で表わされる化合物を接触させて、本発明の固体物質を得る方法としては特に制限はなく、不活性溶媒の存在下あるいは不存在下に温度  $20 \sim 400^\circ C$ 、好ましくは  $50 \sim 300^\circ C$  の加熱下に、通常、5分～20時間接触させることにより反応させる方法、共粉砕処理により反応させる方法、あるいはこれらの方法を適宜組み合わせることにより反応させてもよい。

また、成分(1)～(3)の反応順序についても特に制限はない。

## 特開昭59- 58010(2)

セスにおいて触媒除去工程が省略でき、かつ生成重合体中のアタクチック部分の生成量もきわめて少ないなどの多くの効果が得られる。以下に本発明を詳述する。

本発明は(1)(1)ハロゲン化マグネシウム、(2)一般式  $Si(O R^1)_m X_{4-m}$  (ここで  $R^1$  は炭素数1～24の炭化水素残基、 $X$ はハロゲンを示す。 $m$ は  $0 \leq m \leq 4$ である)で表わされる化合物、および(3)一般式  $R_n^2 Al X_{3-n}$  (ここで  $R^2$  は炭素数1～24の炭化水素残基、 $X$ はハロゲンを示す。 $n$ は  $0 \leq n \leq 3$ である)を接触させて得られる固体物質に、チタン化合物および/またはチタン化合物と有機酸エステルとの付加化合物を担持せしめて得られる固体触媒成分、および(II)一般式  $R^3 \left( \begin{array}{c} R^3 \\ | \\ i-O \\ | \\ R^3 \end{array} \right)_q R^4$  (ここで  $R^3, R^4, R^5$  は炭素数1～24の炭化水素残基、アルコキシ基、水素またはハロゲンを示し、 $R^5$  は炭素数1～24の炭化水素残基を示す。 $q$ は  $1 \leq q \leq 80$ である)で表わ

不活性溶媒は特に制限されるものではなく、通常ナグラー型触媒を不活性化しない炭化水素化合物および/またはそれらの誘導体を使用することができる。これらの具体例としては、プロパン、ブタン、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン、ベンゼン、トルエン、キシレン、シクロヘキサン等の各種脂肪族飽和炭化水素、芳香族炭化水素、脂環族炭化水素、およびエタノール、ジエナルエーテル、テトラヒドロフラン、酢酸エチル、安息香酸エチル等のアルコール類、エーテル類、エステル類などを挙げることができる。

共粉砕処理による場合は、通常ボールミル、振動ミル、ロッドミル、衝撃ミルなどの装置を用い、通常  $0 \sim 200^\circ C$ 、好ましくは  $20 \sim 100^\circ C$  の温度で、0.5～30時間行うのが望ましい。

本発明においては、成分(1)～(3)を共粉砕処理することによ

より固体担体を得る方法が特に好ましく採用される。

本発明において、成分(1)ハロゲン化マグネシウムと成分(2)一般式  $Si(OR^1)_mX_{4-m}$  で表わされる化合物との使用割合は、モル比で成分(1):成分(2)が1:0.001~10、好ましくは1:0.01~1である。成分(3)一般式  $R'_nAlX_{3-n}$  で表わされる化合物の使用割合は、モル比で成分(1):成分(2)が1:0.001~10、好ましくは1:0.01~1である。

かくして得られる固体担体に、チタン化合物および/またはチタン化合物と有機酸エステルとの付加化合物を担持させることにより固体触媒成分を得る。

担体にチタン化合物および/またはチタン化合物と有機酸エステルとの付加化合物を担持させる方法としては公知の方法を用いることができる。たとえば、固体担体を不活性な溶媒の存在下または不存在下に、過剰のチタン化合物

またはチタン化合物と有機酸エステルとの付加化合物とを共粉砕する方法を挙げることができる。

本発明において共粉砕は通常0℃~200℃好ましくは20℃~100℃の温度で0.5時間~80時間共粉砕することにより本発明の触媒成分を製造することができる。もちろん共粉砕操作は不活性ガス雰囲気中で行なうべきであり、また湿気はできる限り避けるべきである。

本発明に使用されるハロゲン化マグネシウムとしては実質的に無水のものが用いられ、フッ化マグネシウム、塩化マグネシウム、臭化マグネシウム、ヨウ化マグネシウムおよびこれらの混合物が上げられるが、特に塩化マグネシウムが好ましい。

本発明において使用される一般式  $Si(OR^1)_mX_{4-m}$  (ここで  $R^1$  は炭素数1~24、好ましくは1~12の炭化水素残基を、 $X$ はハロゲンを示し、 $m$ は  $0 \leq m \leq 4$  であ

および/またはチタン化合物と有機酸エステルとの付加化合物と加熱下に接触させることにより行なうことができ、好ましくは、 $n$ -ヘキサン等の不活性溶媒の存在下に両者を、50~800℃、好ましくは100~150℃に加熱することにより行なうのが便利である。反応時間はとくに限定はされないが通常は5分以上であり、必要ではないが長時間接触させることは差支えない。たとえば5分ないし10時間の処理時間をあげることができる。もちろん、この処理は酸素、および水分を絶つた不活性ガス雰囲気下で行なわれるべきである。反応終了後未反応のチタン化合物および/またはチタン化合物と有機酸エステルとの付加化合物を取り除く手段はとくに限定されるものではなく、チグラ触媒に不活性な溶媒で数回洗浄し洗液を減圧条件下で蒸発させ固体粉末を得ることができる。他の好ましい方法としては、固体担体と必要量のチタン化合物および/ま

る)で表わされる化合物としては、四塩化ケイ素、モノメトキシトリクロロシラン、モノエトキシトリクロロシラン、モノイソプロポキシトリクロロシラン、モノ $n$ -ブトキシトリクロロシラン、モノペントキシトリクロロシラン、モノオクトキシトリクロロシラン、モノステアロキシトリクロロシラン、モノフェノキシトリクロロシラン、モノ $p$ -メチルフェノキシトリクロロシラン、ジメトキシジクロロシラン、ジエトキシジクロロシラン、ジイソプロポキシジクロロシラン、ジ $n$ -ブトキシジクロロシラン、ジオクトキシジクロロシラン、トリメトキシモノクロロシラン、トリエトキシモノクロロシラン、トリイソプロポキシモノクロロシラン、トリ $n$ -ブトキシモノクロロシラン、トリ $n$ -ブトキシモノクロロシラン、テトラメトキシシラン、テトラエトキシシラン、テトライソプロポキシシラン、テトラブトキシシラン、テトラフェノキシシランを挙げるこ

とができる。

本発明において使用される一般式  $R^1 \begin{smallmatrix} R^3 \\ | \\ Si-O \\ | \\ R^4 \end{smallmatrix} q R^2$  (ここで  $R^1, R^4, R^3$  は炭素数1~24、好ましくは1~12の炭化水素残基、アルコキシ基、水素またはハロゲンを示し、 $R^2$  は炭素数1~24、好ましくは1~12の炭化水素残基を示す。 $q$ は  $1 \leq q \leq 30$  である)で表わされる化合物としては、前記の一般式  $Si(OR^1)_m X_{4-m}$  で表わされる化合物で挙げた中から四塩化ケイ素を除いた化合物の他に、モノメチルトリメトキシシラン、モノメチルトリエトキシシラン、モノメチルトリ*n*-ブトキシシラン、モノメチルトリ*sec*-ブトキシシラン、モノメチルトリイソプロポキシシラン、モノメチルトリペントキシシラン、モノメチルトリオクトキシシラン、モノメチルトリストアロキシシラン、モノメチルトリフエノキシシラン、ジメチルジメトキシシラン、ジメチルジエトキシシラン、ジメチルジ

エチルジエトキシモノクロロシラン、モノエチルジフエノキシモノクロロシラン、モノイソプロピルトリメトキシシラン、モノ*n*-ブチルトリメトキシシラン、モノ*n*-ブチルトリエトキシシラン、モノ*sec*-ブチルトリエトキシシラン、モノフエニルトリエトキシシラン、ジフエニルジエトキシシラン、ジフエニルモノエトキシモノクロロシラン、および上記化合物が縮合して得られる繰り返し単位が  $\begin{smallmatrix} R^3 \\ | \\ Si-O \\ | \\ R^4 \end{smallmatrix}$  で表わされる鎖状、または環状のポリシロキサン類を挙げることができる。

本発明に用いる一般式  $R^1 Al X_{3-n}$  (ここで  $R^1$  は炭素数1~24、好ましくは1~12の炭化水素残基、 $X$ はハロゲンを示し、 $n$ は  $0 \leq n \leq 3$  である)で表わされる化合物としては、塩化アルミニウム、臭化アルミニウム、ヨウ化アルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムブロミド、

イソプロポキシシラン、ジメチルジフエノキシシラン、トリメチルモノメトキシシラン、トリメチルモノエトキシシラン、トリメチルモノイソプロポキシシラン、トリメチルモノフエノキシシラン、モノメチルジメトキシモノクロロシラン、モノメチルジエトキシモノクロロシラン、モノメチルモノエトキシジクロロシラン、モノメトキシジエトキシモノクロロシラン、モノメチルジエトキシモノプロモシラン、モノメチルジフエノキシモノクロロシラン、ジメチルモノエトキシモノクロロシラン、モノエチルトリメトキシシラン、モノエチルトリエトキシシラン、モノエチルトリイソプロポキシシラン、モノエチルトリフエノキシシラン、ジエチルジメトキシシラン、ジエチルジエトキシシラン、ジエチルジフエノキシシラン、トリエチルモノメトキシシラン、トリエチルモノエトキシシラン、トリエチルモノフエノキシシラン、モノエチルジメトキシモノクロロシ

ラン、モノエチルジエトキシモノクロロシラン、モノエチルジフエノキシモノクロロシラン、モノイソプロピルトリメトキシシラン、モノ*n*-ブチルトリメトキシシラン、モノ*n*-ブチルトリエトキシシラン、モノ*sec*-ブチルトリエトキシシラン、モノフエニルトリエトキシシラン、ジフエニルジエトキシシラン、ジフエニルモノエトキシモノクロロシラン、および上記化合物が縮合して得られる繰り返し単位が  $\begin{smallmatrix} R^3 \\ | \\ Si-O \\ | \\ R^4 \end{smallmatrix}$  で表わされる鎖状、または環状のポリシロキサン類を挙げることができる。

本発明に使用されるチタン化合物としては、4価のチタン化合物と3価のチタン化合物が好適である。4価のチタン化合物としては具体的には一般式  $Ti(OR)_4 X_{4-n}$  (ここで  $R$ は炭素数1~20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、 $X$ はハロゲンを示す。 $n$ は  $0 \leq n \leq 4$  である。)で示されるものが好ましく、四塩化チタン、四臭化チタン、四ヨウ化チタン、モノメトキシトリク

クロチタン、ジメトキシジクロロチタン、トリメトキシモノクロロチタン、テトラメトキシチタン、モノエトキシトリクロロチタン、ジエトキシジクロロチタン、トリエトキシモノクロロチタン、テトラエトキシチタン、モノイソプロポキシトリクロロチタン、ジイソプロポキシジクロロチタン、トリイソプロポキシモノクロロチタン、テトライソプロポキシチタン、モノブトキシトリクロロチタン、ジブトキシジクロロチタン、モノペントキシトリクロロチタン、モノフェノキシトリクロロチタン、ジフェノキシジクロロチタン、トリフェノキシモノクロロチタン、テトラフェノキシチタン等を挙げることができる。8価のチタン化合物としては、四塩化チタン、四臭化チタン等の四ハロゲン化チタンを水素、アルミニウム、チタンあるいは周期律表Ⅰ～Ⅲ族金属の有機金属化合物により還元して得られる三ハロゲン化チタンが挙げられる。また一般式  $Ti(OR)_mX_{4-m}$

酢酸-4-トリル、サリチル酸メチル、サリチル酸エチル、*p*-オキシ安息香酸メチル、*p*-オキシ安息香酸エチル、サリチル酸フェニル、*p*-オキシ安息香酸シクロヘキシル、サリチル酸ベンジル、 $\alpha$ -レゾルシル酸エチル、アニス酸メチル、アニス酸エチル、アニス酸フェニル、アニス酸ベンジル、*o*-メトキシ安息香酸エチル、*p*-エトキシ安息香酸メチル、*p*-トルイル酸メチル、*p*-トルイル酸エチル、*p*-トルイル酸フェニル、*o*-トルイル酸エチル、*m*-トルイル酸エチル、*p*-アミノ安息香酸メチル、*p*-アミノ安息香酸エチル、安息香酸ビニル、安息香酸アリル、安息香酸ベンジル、ナフトエ酸メチル、ナフトエ酸エチルなどを挙げることができる。

これらの中でも特に好ましいのは安息香酸、*o*-または*p*-トルイル酸または*p*-アニス酸のアルキルエステルであり、とくにこれらのメチルエステル、エチルエステルが

# 特開昭59- 58010(5)

(ここでRは炭素数1～20のアルキル基、アリール基またはアラルキル基を示し、Xはハロゲンを示す。mは0<m<4である。)で示される4価のハロゲン化アルコキシチタンを周期律表Ⅰ～Ⅲ族金属の有機金属化合物により還元して得られる8価のチタン化合物が挙げられる。

チタン化合物としてチタン化合物と有機酸エステルとの付加化合物を用いる場合、有機酸エステルとしては、炭素数が1～24の飽和もしくは不飽和の一塩基性ないし二塩基性の有機カルボン酸と炭素数1～80のアルコールとのエステルである。具体的には、酢酸メチル、酢酸エチル、酢酸アミル、酢酸フェニル、酢酸オクナール、メタクリル酸メチル、ステアリン酸エチル、安息香酸メチル、安息香酸エチル、安息香酸*n*-プロピル、安息香酸イソプロピル、安息香酸ブチル、安息香酸ヘキシル、安息香酸シクロペンチル、安息香酸シクロヘキシル、安息香酸フェニル、安息

香酸メチル、

チタン化合物と有機酸エステルとの付加化合物としては、チタン化合物：有機酸エステルのモル比が2：1～1：2のものが好ましい。これらの付加化合物としては  $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot 2C_6H_5COOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot p-CH_3OC_6H_4COOC_2H_5$ 、 $TiCl_4 \cdot C_6H_5COOC_2H_5$ 等を例示することができる。

本発明において、チタン化合物および/またはチタン化合物と有機酸エステルとの付加化合物の使用量は特に制限されないが、通常固体生成物中に含まれるチタン化合物の量が0.5～20重量%、好ましくは1～10重量%となるよう調節するのが好ましい。

本発明に用いる有機金属化合物としては、チタナー酸塩の成分として知られている周期律表Ⅰ～Ⅳ族の有機金属化合物を使用できるがとくに有機アルミニウム化合物が

および有機亜鉛化合物が好ましい。具体的な例としては一般式  $R_3Al$ 、 $R_2AlX$ 、 $RAlX_2$ 、 $R_2AlOR$ 、 $RAl(OR)X$  および  $R_3Al_2X_3$  の有機アルミニウム化合物（ただし  $R$  は炭素数1～20のアルキル基またはアリール基、 $X$  はハロゲン原子を示し、 $R$  は同一でもまた異なつてもよい）また一般式  $R_2Zn$ （ただし  $R$  は炭素数1～20のアルキル基であり二者同一でもまた異なつていてもよい）の有機亜鉛化合物で示されるもので、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、トリセコブチルアルミニウム、トリノルビブチルアルミニウム、トリヘキシルアルミニウム、トリオクチルアルミニウム、ジエチルアルミニウムクロリド、ジイソプロピルアルミニウムクロリド、エチルアルミニウムセスキクロリド、ジエチル亜鉛およびこれらの混合物等があげられる。

本発明においては、有機金属化合物成分を、前記有機金

らに好ましくは0.01～2：1の範囲である。

一般式  $R^3 \left( \begin{smallmatrix} R^3 \\ | \\ Si \\ | \\ R^4 \end{smallmatrix} \right)_i - O \rightarrow_q R^4$  で表わされる化合物と有機金属化合物とを反応させて得られる生成物の使用量は、触媒成分(1)中のチタン化合物に対して  $Si:Ti$  が0.1～100：1の範囲であり、好ましくは0.8～20：1の範囲である。

一般式  $R^3 \left( \begin{smallmatrix} R^3 \\ | \\ Si \\ | \\ R^4 \end{smallmatrix} \right)_i - O \rightarrow_q R^4$  で表わされる化合物と有機金属化合物との反応物を得る方法としては特に制限はなく、不活性溶媒の存在下、あるいは不在下で0～300℃、好ましくは50～200℃の温度で5分～20時間接触させることにより反応を行う方法もある。

本発明において有機金属化合物の使用量については特に制限されないが、通常チタン化合物に対して0.1～1000モル倍使用することができる。

本発明の触媒を使用してのオレフィンの重合反応は通常

触媒化合物と一般式  $R^3 \left( \begin{smallmatrix} R^3 \\ | \\ Si \\ | \\ R^4 \end{smallmatrix} \right)_i - O \rightarrow_q R^4$  で表わされる化合物との使用割合は有機金属化合物1モルに対して、一般式  $R^3 \left( \begin{smallmatrix} R^3 \\ | \\ Si \\ | \\ R^4 \end{smallmatrix} \right)_i - O \rightarrow_q R^4$  で表わされる化合物を通常0.001～5モル、好ましくは0.01～2モル使用する。また、本発明においては有機金属化合物成分を、有機金属化合物と一般式  $R^3 \left( \begin{smallmatrix} R^3 \\ | \\ Si \\ | \\ R^4 \end{smallmatrix} \right)_i - O \rightarrow_q R^4$  で表わされる化合物との反応物として使用することもできる。

一般式  $R^3 \left( \begin{smallmatrix} R^3 \\ | \\ Si \\ | \\ R^4 \end{smallmatrix} \right)_i - O \rightarrow_q R^4$  で表わされる化合物の使用量は触媒成分(1)中のチタン化合物に対し  $Si:Ti$  比が0.1～100：1の範囲が好ましく、0.8～20：1の範囲がさらに好ましい。

また、一般式  $R^3 \left( \begin{smallmatrix} R^3 \\ | \\ Si \\ | \\ R^4 \end{smallmatrix} \right)_i - O \rightarrow_q R^4$  で表わされる化合物を前記有機金属化合物と反応させて使用する場合の反応割合は、一般式  $R^3 \left( \begin{smallmatrix} R^3 \\ | \\ Si \\ | \\ R^4 \end{smallmatrix} \right)_i - O \rightarrow_q R^4$  で表わされる化合物：有機金属化合物（モル比）が0.001～5：1の範囲であり、さ

のチグラ型触媒によるオレフィン重合反応と同様に行われる。すなわち反応はすべて実質的に酸系、水などを絶つた状態で、気相で、または不活性溶媒の存在下またはモノマー自体を溶媒として行われる。オレフィンの重合条件は温度は20ないし800℃、好ましくは40ないし180℃であり、圧力は常圧ないし70kg/cm<sup>2</sup>・G、好ましくは2ないし60kg/cm<sup>2</sup>・Gである。分子量の調節は重合温度、触媒のモル比などの重合条件を定めることによつてもある程度調節できるが、重合系中に水を添加することにより効果的に行われる。もちろん、本発明の触媒を用いて、水素濃度、重合温度など重合条件の異なつた2段階ないしそれ以上の多段階の重合反応も何ら支障なく実施できる。

本発明の方法はチグラ触媒で重合できるすべてのオレフィンの重合に適用可能であり、たとえばエチレン、プロ

ビレン、ブテン-1、4-メチルペンテン-1などの $\alpha$ -オレフィン類の単独重合およびエチレンとプロピレン、エチレンとブテン-1、プロピレンとブテン-1のランダムおよびブロック共重合などに好適に使用される。また、ポリオレフィンの改質を目的とする場合のジエンとの共重合、例えばエチレンとブタジエン、エチレンと1,4-ヘキサジエンなどの共重合も好ましく行われる。

本発明においては、特に炭素数8~8の $\alpha$ -オレフィン類を立体的規則性よく重合または共重合させるのに有効に用いることができる。

以下に実施例をのべるが、これらは本発明を実施するための説明用のものであつて本発明はこれらに制限されるものではない。

#### 実施例 1

##### (a) 触媒成分の合成

ながら50℃に昇温した。ヘキサンの蒸気圧で系は0.5 kg/cm<sup>2</sup>Gになるが、ついでプロピレンを全圧が7 kg/cm<sup>2</sup>Gになるようにプロピレンを連続的に導入し1時間重合を行なつた。

重合終了後、余剰のプロピレンを排出し、冷却、内容物を取り出し乾燥しポリプロピレン215 gを得た。このものは非晶質も含め生成物全量である。

触媒活性は、880 gポリプロピレン/g固体・hr・C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>圧、9400 gポリプロピレン/g Ti・hr・C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>圧、メルフローインデックスは8.0であり、一方溶媒可溶性重合体も含め、沸とうn-ヘプタンによる全抽出率は、98.0%であつた。

##### 比較例 1

実施例1において、無水三塩化アルミニウムを使用しないことを除いては実施例1と同様の方法で触媒成分を合成

#### 特開昭59-58010(7)

無水塩化マグネシウム10 gとテトラエトキシシラン6

mlを5インチ直径を有するステンレス製ボールが25個入つた内容積も00 mlのステンレス製ポットに入れ、窒素雰囲気下室温で16時間ボールミリングを行なつた後、無水三塩化アルミニウム6 gを添加し窒素雰囲気下、室温で16時間ボールミリングを行ない、更に四塩化チタン8.5 gを添加し窒素雰囲気下室温で16時間ボールミリングを行なつた。ボールミリング後得られた固体粉末1 gには85 mgのチタンが含まれていた。

##### (b) 重合

2 lのステンレス製撹拌機付きオートクレーブを窒素置換しヘキサン1000 mlを入れ、トリエチルアルミニウム5ミリモル、メチルトリエトキシシラン1.4ミリモルおよび前記の固体粉末100 mgを加え、さらに水を気相分圧で0.025 kg/cm<sup>2</sup>Gになるまで挿入した後、撹拌し

し重合を行なつたところ、ポリプロピレンが85 g得られた。触媒活性は55 gポリプロピレン/g固体・hr・C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>圧であり、溶媒可溶性重合体も含め、沸とうn-ヘプタンによる全抽出率は80.5%であつた。

##### 比較例 2

実施例1においてメチルトリエトキシシランの代わりに安息香酸エチル1.4ミリモルを使用したことを除いては実施例1と同様の方法で重合を行なつたところ、ポリプロピレン165 g得られた。

触媒活性は250 gポリプロピレン/g固体・hr・C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>圧であり、溶媒可溶性重合体も含め沸とうn-ヘプタンによる全抽出率は90.2%であつた。

##### 比較例 3

実施例1において、テトラエトキシシランを使用しないことを除いては実施例1と同様の方法で触媒成分を合成し、

重合を行なつたところ、ポリプロピレンが110g得られた。

た。

触媒活性は170gポリプロピレン/g固体・hr・

$C_3H_6$  圧であり、結核可溶性重合体も含め沸とうn-ヘプ

タンによる全抽出残率は85.5%であつた。

実施例 2~10

実施例1と同様の方法で、触媒成分を合成し、実施例1

と同様の方法でプロピレンの重合を行なつた。その結果を

表1にまとめた。

表 1

	触 媒 成 分 (I)					成分 (II)	成分 (III)	ポリプロ ピレン 収 量 g	固体活性 g/g 固体・ hr・圧	チタン活性 g/g Ti・hr・圧	全抽出 残 率 %
	成分(I)	成分(2)	成分(3)	チタン 化合物	チタン 担持量						
実施例 2	$MgCl_2$ 100g	$Si(OC_2H_5)_4$ 0 ml	$AlCl_3$ 6.0g	$TiCl_4 \cdot C_6H_6$ $COOC_2H_5$ 8.6g	20mg	$CH_3Si(OC_2H_5)_3$ 1.4ミリモル	$Al(C_2H_5)_3$ 5ミリモル	105	800	15000	94.5
3	$MgCl_2$ 100g	$Si(OC_2H_5)_4$ 0 ml	$AlCl_3$ 6.0g	$TiCl_4$ 8.5g	31mg	$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ 1.4ミリモル	$Al(C_2H_5)_3$ 5ミリモル	182	280	9000	93.0
4	$MgCl_2$ 100g	$Si(OC_2H_5)_4$ 0 ml	$AlCl_3$ 9.0g	$TiCl_4$ 8.5g	31mg	$Si(OC_2H_5)_4$ 1.4ミリモル	$Al(C_2H_5)_3$ 5ミリモル	221	340	11000	92.5
5	$MgCl_2$ 100g	$Si(OC_2H_5)_4$ 0 ml	$AlBr_3$ 120g	$TiCl_4$ 8.5g	28mg	$CH_3Si(OC_2H_5)_3$ 1.4ミリモル	$Al(C_2H_5)_3$ 5ミリモル	150	230	8200	91.8
6	$MgCl_2$ 100g	$Si(OC_2H_5)_4Cl$ 4 ml	$AlCl_3$ 6.0g	$TiCl_4$ 8.5g	36mg	$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ 1.4ミリモル	$Al(C_2H_5)_3$ 5ミリモル	228	350	9700	91.5
7	$MgCl_2$ 100g	$Si(OC_2H_5)_4Cl$ 5 ml	$AlCl_3$ 6.0g	$TiCl_4$ 8.5g	35mg	$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ 1.4ミリモル	$Al(C_2H_5)_3$ 5ミリモル	221	340	9700	91.0
8	$MgCl_2$ 100g	$Si(OC_2H_5)_4$ 0 ml	$AlCl_3$ 6.0g	$TiCl_4$ 8.5g	35mg	$HSi(OC_2H_5)_3$ 1.4ミリモル	$Al(C_2H_5)_3$ 5ミリモル	180	200	8300	90.8
9	$MgCl_2$ 100g	$Si(OC_2H_5)_4$ 8 ml	$AlCl_3$ 6.0g	$TiCl_4$ 8.5g	36mg	$Si(OC_2H_5)_4$ 1.4ミリモル	$Al(C_2H_5)_3$ 5ミリモル	202	310	8600	93.0
10	$MgCl_2$ 100g	$Si(OC_2H_5)_4$ 6 ml	$AlCl_3$ 6.0g	$TiCl_4$ 8.5g	36mg	$C_6H_5Si(OC_2H_5)_3$ 1.4ミリモル	$Al(C_2H_5)_3$ 5ミリモル	176	270	7500	92.7

## 実施例 11

窒素雰囲気下、テトラエトキシシラン6ml(28ミリモル)とn-ヘプタン100mlを300ml丸底フラスコに入れ、エチルアルミニウムジクロライド2ミリモル/mlのn-ヘプタン溶液28mlを滴下ロートに入れ、撹拌しながら30分かけて添加し、その後系を100℃で8時間撹拌してテトラエトキシシランとエチルアルミニウムジクロライドを反応させた。反応生成物7gと無水塩化マグネシウム10gを1/2インチ直径を有するステンレス製ボールが25個入った内容積400mlのステンレス製ボットに入れ、窒素雰囲気下室温で16時間ボールミリングを行なった後、更に四塩化チタン8.8gを添加し窒素雰囲気下室温で16時間ボールミリングを行なった。ボールミリング後得られた固体粉末1gには40mgのチタンが含まれていた。

実施例1と同様の方法で重合を行なったところ、ポリブ

ロピレンが180g得られた。

触媒活性は200gポリブロピレン/g固体・hr・C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>圧、5400gポリブロピレン/g Ti・hr・C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>圧であり、溶媒可溶性重合体も含め、沸とうn-ヘプタンによる抽出残率は98.8%であつた。

## 実施例 12

窒素雰囲気下、300ml丸底フラスコにテトラエトキシシラン6ml(28ミリモル)とn-ヘプタン100mlを入れ、さらに滴下ロートよりトリエチルアルミニウム28ミリモルを添加し、系を100℃で8時間撹拌しながら反応させた。反応生成物7gと無水塩化マグネシウム10gを1/2インチ直径を有するステンレス製ボールが25個入った内容積400mlのステンレス製ボットに入れ、窒素雰囲気下室温で16時間ボールミリングを行なった。得られた固体粉末物を300ml丸底フラスコにとり、さらに四塩化チタ

ン50mlおよびn-ヘプタン100mlを加えて100℃で2時間撹拌した。次にn-ヘキサン100mlで9回洗浄して、未反応の四塩化チタンを除去した後真空乾燥し固体粉末を得た。得られた固体粉末1gには37mgのチタンが含まれていた。

## 実施例 13

無水塩化マグネシウム10gとテトラエトキシシラン6ml(28ミリモル)と無水三塩化アルミニウム6g(45ミリモル)を300ml丸底フラスコに入れ、100mlのn-ヘプタンを加えて100℃で2時間撹拌し、その後四塩化チタン50mlを加え、100℃で2時間撹拌した。次にn-ヘキサン100mlで9回洗浄して、未反応の四塩化チタンを除去した後真空乾燥し固体粉末を得た。得られた固体粉末1gには38mgのチタンが含まれていた。

上記の固体粉末100mgを使用した以外は、実施例1と同様の方法でプロピレンの重合を行なったところ、ポリブ

ロピレンが110g得られた。触媒活性は170gポリブロピレン/g固体・hr・C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>圧、4500gポリブロピレン/g Ti・hr・C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>圧であり、溶媒可溶性重合体も含め沸とうn-ヘプタンによる抽出残率は92.0%であつた。

実施例1と同様の方法で、プロピレンの重合を行なったところポリブロピレンが110g得られた。触媒活性は170gポリブロピレン/g固体・hr・C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>圧、4500gポリブロピレン/g Ti・hr・C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>圧であり、溶媒可溶性重合体も含め沸とうn-ヘプタンによる抽出残率は92.0%であつた。

## 実施例 14

実施例1と同じ固体粉末を用いて、重合を行なったが直台の際、実施例1で用いたメチルトリエトキシシラン1.4ミリモルの代わりにトリエチルアルミニウムとテトラエトキ

昭和58年4月1日

シシラン、1:1(モル比)の反応生成物0.5gを用いた  
他は実施例1と同様の方法で重合を行なつたところ、ポリ  
プロピレンが105g得られた。

触媒活性は800gポリプロピレン/g固体・ $Ar \cdot C_3H_6$   
正、7900gポリプロピレン/g  $Ti \cdot Ar \cdot C_3H_6$  正であ  
り、触媒可溶性重合体も含め、市とうル-ヘプタン全抽出  
残率は98.5%であつた。

特許庁長官 若 杉 和 夫 殿

## 1. 事件の表示

昭和57年特許願第168666号

## 2. 発明の名称

ポリオレフィンの製造方法

## 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

名称 (444) 日本石油株式会社

4. 代 理 人  
107住所 東京都港区赤坂1丁目1番18号  
赤坂大成ビル(電話582-7161)

氏名 井理士 (6323) 川 瀬 良 治

## 5. 補正の対象 明細書の発明の詳細な説明の欄

## 6. 補正の内容

- (1) 明細書16頁10行の「である。」を「であり、」と補正する。
- (2) 同書17頁6行の「 $\alpha$ -メトキシ安息香酸エチル」を削除する。
- (3) 同書18頁6行の「 $p-CH_3OC_6H_5 \sim$ 」を「 $p-CH_3OC_6H_4 \sim$ 」に補正する。
- (4) 同書20頁3行の一般式中の「 $\rightarrow_q R^B$ 」とあるを「 $\rightarrow_q R^A$ 」に補正する。
- (5) 同書24頁8行および14行の「固体粉末」をそれぞれ「触媒成分」と補正する。
- (6) 同書26頁5～12行の比較例2の全文を削除し、同頁13行の「比較例3」を「比較例2」と補正する。
- (7) 同書29頁4行および7～8行の「クロライド」をそれ

ぞれ「クロリド」と補正する。

- (8) 同書29頁14行の「固体粉末」を「触媒成分」と補正する。
- (9) 同書30頁12行および12～13行、14行の「固体粉末」をそれぞれ「触媒成分」と補正する。
- (10) 同書32頁3～4行、4行、6行および13行の「固体粉末」をそれぞれ「触媒成分」と補正する。

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning  
Operations and is not part of the Official Record**

**BEST AVAILABLE IMAGES**

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☐ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☐ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** \_\_\_\_\_

**IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.**

**As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.**